

INK FOR INK-JET RECORDING AND RECORDING

Patent Number: JP10036733
Publication date: 1998-02-10
Inventor(s): KONISHI AKIKO; NAGAI KIYOFUMI; IGARASHI MASATO; KOYANO MASAYUKI; MOCHIZUKI HIROTAKA; TSUYUKI TAKANORI; YAMADA IKUKO; KOJIMA AKIO
Applicant(s): RICOH CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10036733
Application Number: JP19960216160 19960729
Priority Number (s):
IPC Classification: C09D11/00; B41M5/00; C09D11/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink for ink-jet recording capable of preventing reduction in pH, excellent in long term storage stability and reliability of delivery and forming a clear image free from bleeding and to provide a recording method used therefor.

SOLUTION: This ink for ink jet recording comprises an ink composition composed of colorants dispersible or soluble in water, water and a wetting agent. In this case, at least one of the colorants is a colorant containing one or more carboxylic acids having ≥ 4 pKa and the ink composition has pH9-11. The method for ink-jet recording comprises flying the ink as fine liquid drops by heat energy or mechanical energy and sticking the ink to a material to be recorded having ≥ 3 Steckigt sizing degree to form an image.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)

(11) Publication number: **10036'**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **08216160**(51) Intl. Cl.: **C09D 11/00 B41M 5/00 C09D 11/02**(22) Application date: **29.07.96**

(30) Priority:	(71) Applicant: RICOH CO LTD
(43) Date of application publication: 10.02.98	(72) Inventor: KONISHI AKIKO NAGAI KIYOFUMI IGARASHI MASATO KOYANO MASAYUKI MOCHIZUKI HIROTAKA TSUYUKI TAKANORI YAMADA IKUKO KOJIMA AKIO
(54) Designated contracting states:	(74) Representative:

**(54) INK FOR INK-JET
RECORDING AND
RECORDING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink for ink-jet recording capable of preventing reduction in pH, excellent in long term storage stability and reliability of delivery and forming a clear image free from bleeding and to provide a recording method used therefor.

SOLUTION: This ink for ink jet recording comprises an ink composition composed of colorants dispersible or soluble in water, water and a wetting agent. In this case, at least one of the colorants is a colorant containing one or more carboxylic acids having $\geq 4\text{pKa}$ and the ink composition has pH9-11. The method for ink-jet recording comprises flying the ink as fine liquid drops by heat energy or mechanical energy and

sticking the ink to a material to be
recorded having ≥ 3 Steckigt sizing
degree to form an image.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36733

(43)公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	PS Z		C 0 9 D 11/00	PS Z
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	E B
C 0 9 D 11/02	PT F		C 0 9 D 11/02	PT F

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-216160	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成8年(1996)7月29日	(72)発明者	小西 昭子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	永井 希世文 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	五十嵐 正人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよび記録方法

(57)【要約】

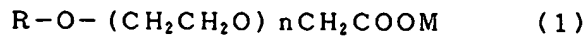
【課題】 pHの低下が防止され、長期保存安定性や吐出信頼性に優れており、画像にじみのない鮮明な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れている画像を形成することができるインクジェット記録用インク、およびそれを用いる記録方法を提供する。

【解決手段】 水に分散または溶解する着色剤、水および湿潤剤を含むインク組成物からなるインクジェット記録用インクにおいて、着色剤の少なくとも1種が、pK_aが4以上のカルボン酸基を1つ以上有する着色剤であり、且つインク組成物のpHが9乃至11であるインクジェット記録用インク。このインクを微小な液滴として飛翔させ、ステキヒトサイズ度が3以上の被記録材に付着せしめることにより画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水に分散または溶解する着色剤、水および湿潤剤を含むインク組成物からなるインクジェット記録用インクにおいて、着色剤の少なくとも1種が、 pK_a が4以上のカルボン酸基を1つ以上有する着色剤であり、且つインク組成物の pH が9乃至11であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 インク組成物が界面活性剤を含有するこ



(式中、Rは炭素数13乃至14の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を表し、Mはアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルガノールアミンを表す。nは3から12の整数を表す。)

【請求項4】 請求項1乃至3記載のインクジェット記録用インクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより微小な液滴として飛翔させ、これをステキヒトサイズ度が3以上の被記録材に付着せしめることにより画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法に関し、特に保存安定性に優れ、かつ耐水性、耐光性及び色調に優れた印字品質を示し、吐出信頼性にも優れたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェットプリンターは低騒音、低ランニングコストといった利点から急速に普及してきている。インクジェット記録において、長期に亘って良好な印字記録を行うためにインクジェット記録用インクに要求される特性としては、長期保存安定性や吐出信頼性に優れていること、印字記録された画像が、にじみのない鮮明な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れていることなどが挙げられる。このような要求を満たすために、従来より数多くのインクジェット記録用インクが提案されているが、上記の諸条件を全て十分に満足しているインクジェット記録用インクは未だ得られていないのが現状である。特に、インクジェットプリンターの記録ヘッドにおけるノズルの目詰まりを防止することは重要な課題であり、その原因としては、ノズル先端での水分蒸発によりインクが増粘すること、または染料が析出したり不溶性無機塩を生成すること、あるいはインクが空気に接触することによって空気中の炭酸ガスの影響を受けインクの pH の低下により接液する金属部材が腐食し、また染料の溶解安定性が低下することなどが考えられる。

【0003】水分蒸発によるインクが増粘及び染料析出に関しては、保水性が高くて粘度が低く、かつ染料溶解性の高い湿潤剤を使用することにより解決できるが、イ

とを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 界面活性剤が下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩であることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【化1】

インクの pH の低下を防ぐ方法としては、これまでいくつかの提案がなされてきているが、現状では pH の低下防止方法として未だ不十分である。

【0004】例えば、特開昭55-108478号公報には、 pH 調整剤として炭酸ナトリウム等を添加することが開示されているが、この処方では紙粉中の Ca^{2+} イオンや染料中の不純物としての Ca^{2+} イオンなどとの反応により、水に不溶な炭酸カルシウムを生成するため、ノズルの目詰まりなどが発生し吐出信頼性が低下するという欠点がある。特開昭58-194965号公報には、 pH 調整剤として、モノエタノールアミンを使用することが開示されているが、これは目に対する刺激性など安全性の面で難点がある。また、特開昭61-157565号公報には、インク調合時に同時に pH 調整を行うことにより、保存安定性を向上させることが開示されているが、 pH 調整剤としてアンモニア、炭酸ナトリウム、ジエタノールアミン等を使用しており上記と同様な不具合がある。さらに、特開平1-213376号公報には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等でインクの pH を12~14に調整しているが、この pH 領域では記録ヘッドにおいてインクが接液する部分のプラスチック部材の劣化や接着剤の剥離などの問題が起こりやすいという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題はこのような問題点を解決し、 pH の低下が防止され、長期保存安定性や吐出信頼性に優れており、画像ににじみのない鮮明な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れている画像を形成することができるインクジェット記録用インクを提供することにある。また、本発明の課題は、画像ににじみがなく鮮明で濃度の高い高品位な画像を得ることができるインクジェット記録方法を提供することにある。

【0006】

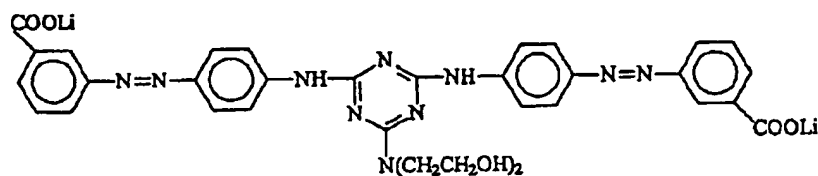
【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、水に分散または溶解する着色剤、水および湿潤剤を含むインク組成物からなるインクジェット記録用インクにおいて、着色剤の少なくとも1種が、 pK_a が4以上のカルボン酸基を1つ以上有する着色剤であり、且つインク組成物の pH が9乃至11であることを特徴とするインクジェット記録用インクによって達成される。

【0007】

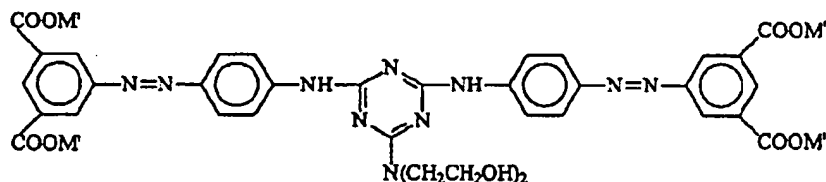
【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用インクによれば、pHの低下が防止され、長期保存安定性や吐出信頼性に優れており、また画像にじみのない鮮明な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れている画像を形成することができる。

【0008】これは、インク組成物が空気に接触した場合でも、pKaが4以上のカルボン酸基を1つ以上有する着色剤が、炭酸ガスの混入によるpHの低下に対して緩衝作用を示すことにより、pHの低下が防止され、長期保存安定性や吐出信頼性が向上するからであると考えられる。さらに、インク組成物のpHを9乃至11とす

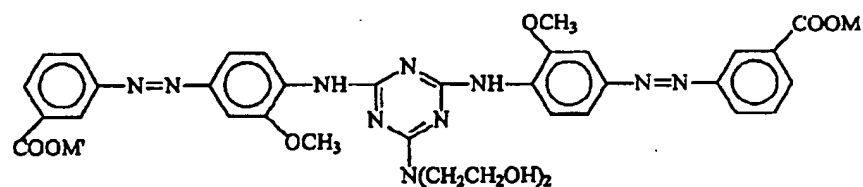
No. 1



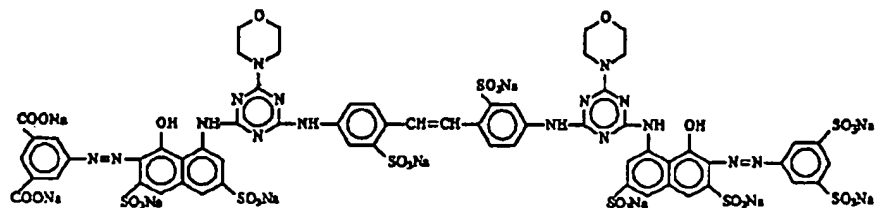
No. 2

[M' : HN(C₂H₄OH)₂]

No. 3

[M' : HN(C₂H₄OH)₂]

No. 4



【0011】

ることにより、インクジェット記録用インクの保存安定性がより高められると共にインクジェット記録用インクが記録ヘッドにおいて接液する部分の金属部材の腐食を防止し、あるいは接液する部分のプラスチック部材の劣化や接着剤の剥離など防止して、吐出信頼性をより向上させることができる。

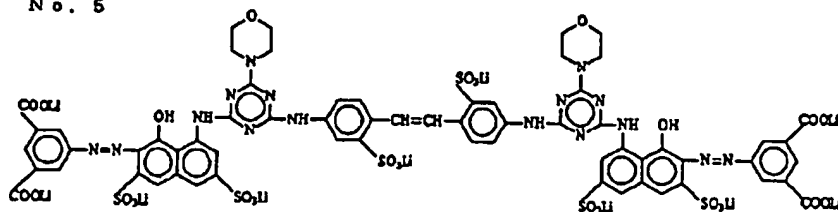
【0009】本発明において用いるpKaが4以上のカルボン酸基を1つ以上有する着色剤の具体例としては、下記表1、表2および表3に示すものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0010】

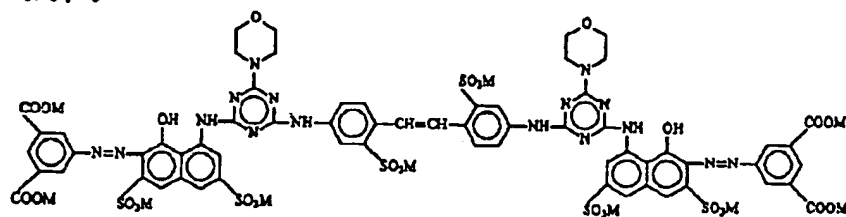
【表1】

【表2】

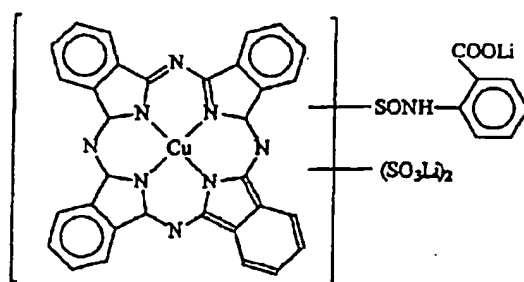
No. 5



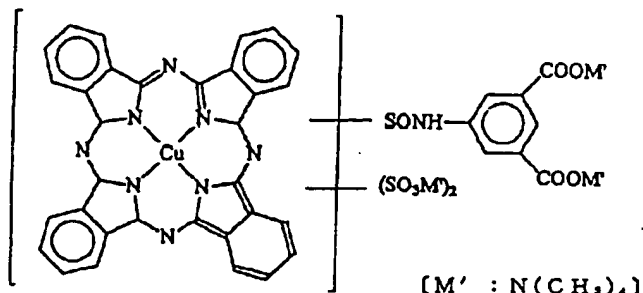
No. 6

(M : HN(C₂H₄OH)₂)

No. 7



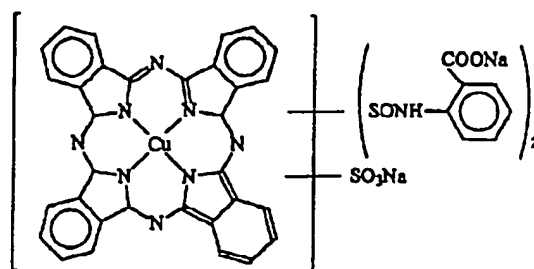
No. 8

(M' : N(CH₃)₄)

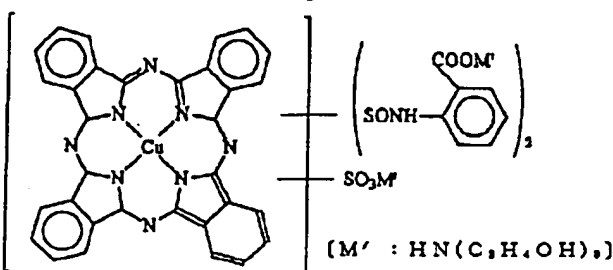
【0012】

【表3】

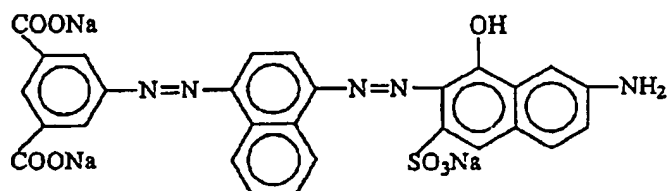
No. 9



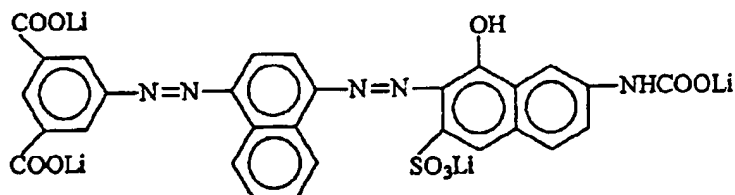
No. 10



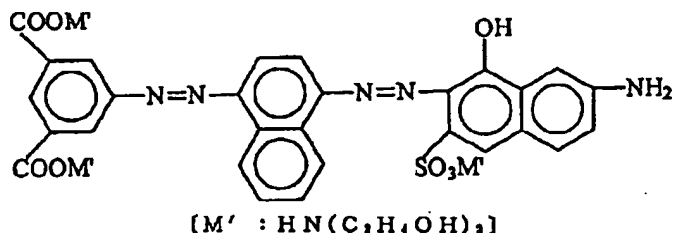
No. 11



No. 12



No. 13

(M' : HN(C₂H₄OH)₂)

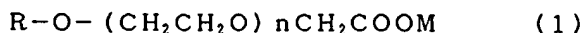
【0013】本発明において、インク組成物のpHを9乃至11にするには、pKaが4以上のカルボン酸基を1つ以上有する着色剤の少なくとも1種と必要に応じて用いられるその他の着色剤、水および湿潤剤を含むインク組成物にpH調整剤を添加して調整すればよい。pH調整剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物などが好ましい。

【0014】本発明のインクジェット記録用インクは水を液媒体の主成分として用いるものであるが、インクを

所望の物性にするため、もしくはノズル内でのインクの乾燥を防止するため、また着色剤の溶解安定性を向上するためなどの目的で湿潤剤として水溶性有機溶媒が添加されている。

【0015】このような湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラ



(式中、Rは炭素数13乃至14の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を表し、Mはアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。nは3から12の整数を表す。)

【0017】特に、Rが炭素数13のアルキル基であるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩やnが3であるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩が好ましく、さらにRが炭素数13のアルキル基でありnが3であるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩が最も好ましい。

【0018】上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩の添加量としては、インクジェット記録用インクの表面張力が、通常、50mN/m以下好ましくは40mN/m以下になるような添加量がこのましく、インク組成物全量に対して0.01~3.0重量%が好ましい。

【0019】この界面活性剤の添加量が0.01重量%よりも少ないと動的表面張力が高いため乾燥性が悪くなり、また3.0重量%よりも多いと保存時に界面活性剤の析出などが生じるようになり長期保存安定性が悪くなる。

【0020】上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、例えば、商品名ニッコールECTシリーズ(日光ケミカルズ社製)などとして入手することができる。また、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩以外の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールエステルなどが好ましく、例えば、商品名BTシリーズ(日光ケミカルズ社製)、商品名ノニボールシリーズ(三洋化成社製)などとして入手することができる。界面活性剤は単独または数種混合して用いることができる。

【0021】さらに、表面張力を調整するために、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ

ン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン等が例示でき、これらは単独もしくは、複数混合して用いることができる。

【0016】また、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力を下げ紙への浸透性を高めるために、インク組成物に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩が特に好ましく、これを用いることにより、速乾性で画像にじみがなく鮮明で濃度の高い高品位な画像を形成することでき、且つ吐出信頼性も高いインクジェット記録用インクを得ることができる。

【化1】

アリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキルまたはアリールエーテル類、フッ素系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、あるいはエタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類などを添加することができ、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【0022】本発明のインクジェット記録用インクには上記着色剤、溶媒などの他に従来より知られている添加剤、例えば、防錆剤として酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどを加えることができ、その他目的に応じて、防腐防カビ剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤などを添加することもできる。

【0023】本発明のインクジェット記録用インクを用いてインクジェット記録を行うには、その記録用インクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより、例えば20~60μm径の微細な吐出口より吐出重量が10~160ngの液滴として吐出させ、速度5~20m/sで飛翔させてステキヒトサイズ度が3秒以上の記録用紙、特にステキヒトサイズ度が3秒以上の所謂普通紙に画像を形成することにより、画像にじみがなく鮮明で濃度の高い高品位な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れた画像を高解像度で得ることができる。また、オフィスなどで一般に使用されているコピー用紙や用箋などはpHが5~6のものが多く、これらのコピー用紙や用箋などに本発明のインクジェット記録用インクを用いてインクジェット記録を行うことにより、高品位な画像を高解像度で得ることができる。

【0024】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明する。

【0025】実施例1

下記組成のインク組成物を室温中で攪拌溶解し、水酸化リチウムによりpHを10.5に調整した後、その溶液

Fast Cyan 2 (ゼネカ社製染料) (pKa=6.3)	3重量%
ジエチレングリコール	8重量%
グリセリン	2重量%
イオン交換水	87重量%

を0.22μmのテフロンフィルターで濾過し、更に約30分間の脱気を行ってインクジェット記録用インクを得た。

【0026】比較例1

実施例1においてFast Cyan 2に代えてダイレクトレッド227 (pKa=3.2)を用いた以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用インクを得た。

下記組成のインク組成物を室温中で攪拌溶解し、水酸化リチウムによりpHを10.5に調整した後、その溶液を0.22μmのテフロンフィルターで濾過し、更に約30分間の脱気を行ってインクジェット記録用インクを得た。

【0027】実施例2

前記表1に示したNo. 1の染料 (pKa=6.0)	3重量%
ジエチレングリコール	8重量%
グリセリン	2重量%
界面活性剤ニッコールECTD3NEX (日光ケミカルズ社製)	1重量%
イオン交換水	86重量%

【0028】次に、このようにして得られたインクジェット記録用インクについて、下記の試験を行った。その結果を下記表4に示す。

【0029】1) pH変化試験

各々のインクジェット記録用インク100mlに対して、5000リットルの空気を吹き込み、そのインクのpHの変化を測定した。吹き込み終了時のインクのpHが9以上の場合を○印とし、9未満となった場合を×印として示した。

【0030】2) 保存安定性試験

各々のインクジェット記録用インクをポリエチレン容器に入れ、-20℃、5℃、20℃、50℃のそれぞれの条件下で1カ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈澱物析出の有無を調べた。どの条件で保存しても、物性等の変化がない場合を○印、沈澱はないが物性変化が大きい場合を△印、沈澱の析出が認められる場合を×印として示した。

【0031】3) 画像の鮮明性試験

ノズルプレートがニッケルで形成されたサーマルインクジェット方式の300dpiのノズルを有するインクジェットプリンター、及び、同じくノズルプレートがニッケルで形成された積層PZTを液室流路の加圧に使用した300dpiのノズルを有するインクジェットプリンターによって、市販の再生紙、上質紙およびポンド紙の3種類の印字用紙に印字を行い、印字画像について画像惨み、色調、濃度を目視により総合的に判断し、いずれの紙でも良好な画像が得られた場合を○印、それ以外の場合を×印として示した。

【0032】4) 画像の耐水性試験

印字画像サンプルを30℃の水に1分間浸漬して処理後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式により耐水退色率(%)を求め、上記3)の3種類の印字用紙のいずれにおいても20%以下である場合を○印、20%を超え30%未満の場合を△印、30%以上である場合を×印として示した。

耐水退色率(%) = $[1 - (\text{処理後の画像濃度} / \text{処理前の画像濃度})] \times 100$

【0033】5) 印字休止時の信頼性試験

上記3)の試験で用いたインクジェットプリンターにおいて、動作中にキャップ、クリーニング等が行われなくてどれだけ印字を休止しても復帰できるかを調べ、どれだけ時間(秒)で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。噴射方向のずれや吐出液滴の重量変化がなく復帰できた印字休止時間が500秒以上の場合を○印、200秒以上500秒未満の場合を△印、200秒未満の場合を×印として示した。

【0034】6) 金属腐食性試験

各々のインクジェット記録用インク中にニッケルで形成されたノズルプレートを浸漬させ、超音波を印加して加速を行い、この状態を2週間継続した後のノズルプレートの状態およびインク中に溶出した金属イオン量を測定した。試験前後でノズルプレートの状態に変化がなく、インク中の金属イオン量に変化がなかった場合を○印、ノズルプレートに腐食がみられインク中の金属イオン量が増加した場合を×印として示した。

【0035】

【表4】

	pH 変化	保存 安定性	画像 鮮明性	画像 耐水性	休止時 信頼性	金属 腐食性
実施例 1	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	△	○	×	○	×

【0036】表4から明らかなように、実施例により得られたインクジェット記録用インクを用いた場合には、いずれの試験においても良好な結果が得られたが、比較例により得られたインクジェット記録用インクを用いた場合には、1)の試験においてpHが8.2まで下がり、6)の試験においてノズルプレートに腐食がみられインク中の金属イオン量が増加した。また保存安定性に劣り、画像の耐水性が悪いものであった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、長期にわたりpHの低下が防止され、保存安定性に優れ、且つ吐出信頼性の高いインクジェット記録用インクを得ることができる。また、本発明によれば、画像にじみのない鮮明な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れている画像を形成することができる。特に、普通紙に対して、良好な濡れ性を示し、画像にじみがなく鮮明で濃度の高い高品位な画像を形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小谷野 正行
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 望月 博孝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 露木 孝範
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 山田 郁子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 小島 明夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内